

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-256066 ✓  
(43)Date of publication of application : 16.10.1990

---

(51)Int.Cl. G03G 9/087

---

(21)Application number : 01-332589 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC  
(22)Date of filing : 25.12.1989 (72)Inventor : MISAWA AKIRA  
HISAMATSU KAZUO  
ISHIKAWA KEIICHI  
HAGIWARA KAZUO  
HATA MASAOKI

---

(30)Priority  
Priority number : 63326313 Priority date : 26.12.1988 Priority country : JP

---

---

(54) TONER COMPOSITION FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the fixability of a toner compsn. at low temp. by using a resin binder contg. a specified amt. of urethane modified polyester resin composed of polyester resin and isocyanate and having a specified fraction of gel as the base of the compsn.

CONSTITUTION: A resin binder contg. at least 20wt.% urethane modified polyester resin obtd. by allowing polyester resin to react with isocyanate and having 2-75wt.% fraction of gel is used as a base to obtain a toner compsn. This compsn. has superior fixability at low temp., superior shelf stability, offsetting resistance and resistance to the migration of a plasticizer for PVC. The contamination of a carrier and the formation of fine particles due to the breaking of toner particles are prevented and stable high quality images are obtd. by printing over a long period of time.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2986820号

(45) 発行日 平成11年(1999)12月6日

(24) 登録日 平成11年(1999)10月1日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 G 9/087

識別記号

F I  
G 0 3 G 9/08

3 3 1

3 8 1

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平1-332589

(22) 出願日 平成1年(1989)12月25日

(65) 公開番号 特開平2-256066 ✓

(43) 公開日 平成2年(1990)10月16日

審査請求日 平成8年(1996)2月6日

(31) 優先権主張番号 特願昭63-326313

(32) 優先日 昭63(1988)12月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 999999999

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72) 発明者 三沢 晃

神奈川県鎌倉市大船3丁目12番9号

(72) 発明者 久松 和男

神奈川県平塚市田村5214-1

(72) 発明者 石川 恵一

神奈川県横浜市旭区白根6-7-21

(72) 発明者 萩原 和雄

神奈川県横須賀市浦賀町5丁目42-99

(72) 発明者 秦 正昭

神奈川県藤沢市下土棚1964-5

(74) 代理人 弁理士 山下 稔平

審査官 福田 由紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バインダー樹脂の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スクリューを内蔵する混練手段を用い、二塩基のカルボン酸、ジオール及びトリオールを反応させて得られた水酸基価6～100のポリエステル樹脂 (A) に、ポリエステル樹脂 (A) のOH基に対するイソシアネート (B) のNCO基の当量比NCO/OHが0.3～1.00の範囲内となる量でイソシアネート (B) を連続的に添加して混練することにより反応させることを特徴とする、該ウレタン変性ポリエステル樹脂 (C) から含まれるゲル分率が2～75重量%であるバインダー樹脂 (D) の製造方法。

【請求項2】 スクリューを内蔵する混練手段として、スクリューの直径 (D) に対する長さ (L) の比が20～60である二軸押出機を用い、120～200℃で滞留時間5～30分である請求項1記載のバインダー樹脂 (D) の製造方

2

法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真用トナー組成物に関し、更に詳しくは高速複写に適した熱熔融特性を持ち、耐キャリア汚染性、画像特性等に優れた電子写真用トナー組成物に関する。

(従来技術)

電子写真法を用いた複写機、プリンター及びファクシミリ等の機器においては、高品質の画像を長期間に渡って提供する目的からトナーによるキャリア汚染、トナーの破壊による微小粒子の発生を出来る限り抑える事が強く望まれている。

従来、トナーに用いられているバインダー樹脂としてはスチレンを主体としたビニル系ポリマーが最も一般的

## 3

であるが、このスチレン系樹脂は樹脂自体に起因する脆さ、耐摩耗性の悪さから一般にキャリア粒子との混合過程、あるいは帯電ブレードとの摩擦過程においてキャリアやブレードの表面にトナー粒子もしくはその微小片が固着あるいは融着してその表面を汚染し、現像剤の電気的特性を悪化させるといういわゆるキャリア汚染を引き起こし、画像濃度を低下させる原因となる他、同様の理由から一成分系トナーの場合にはトナー同士の混合においてもトナー粒子の破壊によって発生する微小トナー粒子が白地部分の汚れを引き起こすなど、重大な画像欠陥を引き起こす原因となっている。

これを防ぐ一つの手段としてはバインダー樹脂の分子量を高めてトナーに強靱な性質を持たせる方法があるが、この方法ではトナーの熔融粘度が増大しその結果として高速複写時、あるいは比較的低温、低圧でのホットロール定着時にトナーが十分な流動性を持ち得ない為、被定着物への浸透もしくは接着が不十分となり、それで複写後にその画像を摩擦した際に画像が容易に欠落してしまうといういわゆる定着不良を引き起こす。

また、その他の手段としてキャリアの表面を種々の樹脂で被覆してキャリア汚染による現像剤の劣化を防ぐ方法が挙げられるが、この方法では微小トナー粒子の発生を止める効果は期待できず、画像欠陥を完全に防止することは不可能であるうえ、現像剤中にキャリアを含有しないいわゆる一成分系の現像剤ではこの手段は適用できないという難点がある。

## [発明が解決しようとする課題]

本発明は、強靱でかつ熱流動性が良く、キャリア汚染及び破壊された微小粒子による画像欠陥が無く、長期間の複写または印刷において良好で安定した画像を提供することができ且つ定着性に優れている電子写真用トナー組成物に用いられるバインダー樹脂の製造方法を提供する事を目的とする。

## [課題を解決するための手段]

本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、ポリエステル樹脂とイソシアネートとを反応させて得られるウレタン変性ポリエステル樹脂を特定量含有するバインダー樹脂であって、該樹脂のゲル分率が特定の範囲である該バインダー樹脂を主成分としたトナーが、低温で定着性が良く、かつキャリア汚染及びトナー粒子の破壊による微小粒子の発生を防ぐ事ができ、長期間の印刷において安定した良好な画像が得られる事実を見出し、本発明を完成した。

本発明は、スクリーンを内蔵する混練手段を用い、二塩基のカルボン酸、ジオール及びトリオールを反応させて得られた水酸基価6～100のポリエステル樹脂(A)に、ポリエステル樹脂(A)のOH基に対するイソシアネート(B)のNCO基の当量比NCO/OHが0.3～1.00の範囲内となる量でイソシアネート(B)を連続的に添加して混練することにより反応させることを特徴とする、該ウレ

## 4

タン変性ポリエステル樹脂(C)から含まれるゲル分率が2～75重量%であるバインダー樹脂(D)の製造方法に関するものである。

本発明に言うポリエステル樹脂(A)は、多価カルボン酸又はその低級アルキルエステルと多価アルコールとの重縮合によって得られるものである。ここで言う多価カルボン酸及びその低級アルキルエステルとしては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂肪族二塩基酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの脂肪族不飽和二塩基酸、及び無水フタル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族二塩基酸、及びこれらのメチルエステル、エチルエステル等を例示する事ができる。この中でフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族二塩基酸及びそれらの低級アルキルエステルが好ましい。

また、ここで言う多価アルコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物などのジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどのトリオール；及びそれらの混合物を例示する事ができる。この中でネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、及び少なくとも40モル%のビスフェノールAプロピレンオキシド付加物と他の多価アルコールとの混合物が好ましく、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物及び少なくとも40モル%のビスフェノールAプロピレンオキシド付加物と他の多価アルコールとの混合物が特に好ましい。

上記の重縮合の実施方法として、通常、公知の高温重縮合、溶液重縮合等を用いることができる。

多価カルボン酸と多価アルコールの使用割合は通常、前者のカルボキシル基数に対する後者の水酸基数の割合(OH/COOH)で0.8～1.4が一般的である。またポリエステル樹脂(A)の水酸基価は好ましくは6～100である。

又、本発明に言うイソシアネート(B)としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等を例示する事ができる。

また、必要があれば、これらジイソシアネート同士を

5

反応させて得られるトリイソシアネート類等のオリゴマーを用いることもできる。

ポリエステル樹脂 (A) とイソシアネート (B) とを反応させる際のそれらの配合割合は特に制限はないが、好ましくは、ポリエステル樹脂 (A) の水酸基に対するイソシアネート (B) の NCO 基の当量比 (NCO/OH) が 0.3 ~ 1.0 の範囲内に入るようにする。

ウレタン変性ポリエステル樹脂 (C) はポリエステル樹脂 (A) とイソシアネート (B) とを、例えば温度 50 ~ 200℃ で反応させることにより得られる。

バインダー樹脂 (D) において、バインダー樹脂 (D) 中に占めるウレタン変性ポリエステル樹脂 (C) の割合は少なくとも 20 重量% である事が必要であり、特に 40 重量% 以上であることが好ましい。バインダー樹脂 (D) 中に占めるウレタン変性ポリエステル樹脂 (C) の割合が 20 重量% 未満である場合には、バインダー樹脂 (D) を用いて得られるトナーのキャリア汚染性が低下するので好ましくない。

また、バインダー樹脂 (D) のゲル分率が 2 ~ 75 重量% であることが必須であり、10 ~ 60 重量% である事が好ましい。ゲル分率が 2 重量% 未満である場合にはトナーの破壊強度が低下するためか結果として定着性が低下するので好ましくなく、また 75 重量% を超えるとトナー熱流動性が低下して結果としてやはり定着性が低下するので好ましくない。ゲル分率はポリエステル樹脂 (A) 中の多価アルコール含量、バインダー樹脂 (D) に含有されるポリエステル樹脂 (A) の量、及びポリエステル樹脂 (A) と反応させるイソシアネート (B) の量等によって調整することができる。

バインダー樹脂 (D) は、例えば、ポリエステル樹脂 (A) に、必要ならば第二の樹脂の共存下に、無溶剤下又は溶剤の存在下でイソシアネート (B) を温度 60 ~ 180℃ において一括または分割して投入し、該温度で数分 ~ 数時間反応させることにより得られる。

代替法としては、スクリュウを内蔵する混練手段を用い、ポリエステル樹脂 (A) に、必要ならば第二の樹脂の共存下にイソシアネート (B) を連続的に添加して混練することにより反応させてもよい。混練手段としては押出機が好ましく、特に二軸押出機が好ましい。スクリュウの直径 (D) に対する長さ (L) の比 (L/D) は 20 ~ 60 であることが好ましい。その混練条件は通常 120 ~ 200℃ で滞留時間 5 ~ 30 分である。

ここでいう第二の樹脂とは、トナー組成物に使用でき、且つ水酸基価が 5mgKOH/g 以下の実質的にイソシアネートと反応しないものであれば特に限定されない。このような樹脂としては水酸基価が 5mgKOH/g 以下のスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、マレイン化ロジン、石油樹脂等が好適に用いられる。第二の樹脂の使用量はバインダー樹脂 (D) 中に占めるウレタン変性ポリエステル樹脂 (C) の量が 20 重量% 以上となる量であ

6

れば特に制限されない。

本発明の電子写真用トナー組成物を得る最も一般的な方法としては、例えば、上記バインダー樹脂 (D) を約 0.5 ~ 5mm の粒径に粉碎したものと適当な着色剤及び少量の荷電調整剤、更には必要に応じてスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン化ロジン又は石油樹脂、添加剤を、ヘンシェルミキサー等で混合した後、ニーダー等で温度 100 ~ 150℃ で熔融混練し、得られる塊を粉碎し、分級して粒径 5 ~ 20  $\mu$ m の粒子として得る方法が挙げられる。

適当な着色剤としては、例えばカーボンブラック、アニリンブルー、アルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、キノリンイエロー、メチレンブルー、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーン、ローズベンガル、マグネタイト等を挙げることができる。

又、荷電調整剤としては、従来公知の全ての荷電調整剤を配合することができる。その例としてはニグロシン、トリフェニルメタン系染料、3,5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸のクロム錯体等を挙げることができる。

添加剤としては、コロイド状シリカ、ステアリン酸亜鉛、低分子量ポリプロピレン、ステアリン酸アミド、メチレンビスステアロアミド等従来公知のもの全てを利用出来る。

このようにして得られた電子写真用トナー組成物は低温低圧における定着性に優れ、かつキャリア汚染、トナー粒子の破壊等に起因する画像欠陥が無く、常に安定した良質な画像を与えることができ、同時にトナーの保存性、耐塩ビ可塑剤移行性に優れ、また通常ヒートロール定着で要求される耐オフセット性に優れた、複写機、プリンター、ファクシミリ用のトナーとして極めて優れたものである。

#### [実施例]

次に実施例により本発明を具体的に説明する。

なお以後「部」は、特にこだわらない限り重量部を表す。

#### 製造例 A1 ~ A9

本例はポリエステル樹脂 (A) の製造例である。

5 ℓ 4 ロフラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計および攪拌装置を設け、表 1 に示した種類及び量の多塩基酸及び多価アルコールを仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら 220 ~ 240℃ で脱水重縮合を行った。酸価が 1 未満になってところで反応をストップしてポリエステル樹脂 (A) 1 ~ 9 を得た。得られた樹脂の特性を表 1 に示す。

#### 製造例 D1 ~ D27

本例はバインダー樹脂 (D) の製造例である。

表 1 に示したポリエステル樹脂 (A) 及び表 3 に示した第 2 の樹脂をそれぞれ 0.5 ~ 1mm の粒径に粉碎し、表 2 に示した混合割合に計量し、ヘンシェルミキサーで予備混合した。これを二軸押出機 (株) 栗本鉄鋼製

KRC S-01) により次のようにしてウレタン変性化した。押出条件としては、樹脂温度が150℃になるように押出機シリンダー温度を設定し、スクリー回転数は樹脂の平均滞留時間が20分間となるように調整した。ウレタン変性化は、予備混合した樹脂を定量フィーダーを用いて押出機に所定の流量で連続的に供給し、熔融混練し、押出機に設けた第一ベントロより表-2に示した所定量のイソシアネート (B) を定量ポンプを用いて連続的に供給し、反応を行わせた。得られたバインダー樹脂 (D) を冷却し、粗砕した。

なお、イソシアネートフィード量及び混合樹脂フィード量から計算したNCO/OH当量比は、

製造例D1~D23は0.82

製造例D24, D25は0.12

であった。

$$\text{NCO/OH当量比} = (\text{イソシアネートフィード量 (g)} \times \text{イソシアネート中のNCO当量} / \text{イソシアネート分子量}) / (\text{混合樹脂フィード量 (g)} \times \text{ポリエステル樹脂 (A) の混合比率} \times \text{ポリエステル樹脂 (A) の水酸基価} / 56.11 \times 1000)$$

イソシアネートフィード量 (g) : 表-2

イソシアネート中のNCO当量 : TDIは2価

イソシアネート分子量 : TDIは174

混合樹脂フィード量 (g) : 表-2

ポリエステル樹脂 (A) の混合比率 : 表-2

ポリエステル樹脂 (A) の水酸基価 : 表-1

KOHの分子量 (mg換算) :  $56.11 \times 1000$

#### 実施例

製造例D1~D27によって得られたバインダー樹脂D1~D27を粗粉碎機を用いて粒径0.5~2mmに粗粉碎した後、該樹脂粗粒子93部とカーボンブラック (三菱化成工業株式会社製MA100) 5部と帯電調整剤としてスピロンブラックTRH (保土ケ谷化学株式会社製) 2部を配合し、ヘンシェルミキサーにて分散混合し、その後二軸混練機PCM30 (池貝鉄工 (株) 製) にて160℃にて熔融混練して塊状のトナー組成物を得た。この組成物をハンマーミルにて粗粉碎した後、微粉碎機 (日本ニューマチック社製IDS2型) にて微粉碎し、次いで気流分級して平均粒径約10 $\mu$ m (5 $\mu$ m以下約3重量%、20 $\mu$ m以上約2重量%) のトナー粒子を得た。

このトナー粒子4部を、フェライトキャリア (日本鉄粉製F150) 96部と混合し、現像剤とした。

セレン感光体を備えた磁気ブラシ法ヒートロール式の複写機を用い、定着温度を変化させて複写試験を行った結果を表-2に示した。また、上記トナー粒子の保存性及び長期間の複写試験における画像品質の変化とその時のキャリア汚染の状態もあわせて示した。

なお表-3に本実施例に用いた第2の樹脂を示した。表中、PE-1, PE-2は製造例A1~A9と同様の方法にて合成した。またSA-1~SA-3及びSB-1~SB-2は市販

のものを使用した。

表中の $M_n$ ,  $M_w$ はそれぞれGPCにより求めた数平均分子量、重量平均分子量を表す。また表-2及び表-3中の $T_g$ は示差走査熱量計により求めたガス転移温度を表す。

その他、表-1、表-2及び表-3中の注は以下のとおりである。

1) 三井東圧化学製ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物。

2) JIS K5400法。

3) ビリジン-無水酢酸法。

4) 2,4-トリレンジイソシアネート。

5) 微粉碎して150メッシュのふるいを通してバインダー樹脂 (D) の粉体25gを1リットルのポリ容器中の酢酸エチルに投入して、震盪器で1時間震盪し溶解させた。

この酢酸エチル溶液を予め精秤した500メッシュのステンレスメッシュを用いてゲル分を濾別し、24時間真空乾燥後重量を精秤して、計算によりゲル分率を求めた。

6) 製造されたトナーを温度50℃、相対湿度50%の環境下に24時間放置した後の粉体の凝集の程度を目視にて以下の様に測定した。

◎: 全く凝集していない。

○: わずかに凝集しているが、容器を軽く振るとほぐれる。

△: 容器を良く振ってもほぐれない凝集物がある。

×: 完全に団塊化している。

7) 2cm×2cmのベタ黒部分の画像上のトナー層を学振式摩擦堅牢度試験機 (大栄科学精器製作所製) にて125g/cm<sup>2</sup>の荷重で、砂消しゴムで50回摩擦した後のトナー層の重量残存率が90%を越えるに必要な最低の熱定着ロール表面温度。

8) 熱定着ロールに溶融トナーが付着し、再度複写紙に定着されるという所謂オフセット現象を起こし始める最低の熱定着ロール表面温度。

9) 5cm×5cmのベタ黒部上に市販の塩ビシート (フタル酸ジオクチル50重量%含有、三井東圧化学株製) を重ね合わせ、50℃にて24時間20g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて放置した後、室温にてフィルムを剥離する。この際のトナーの塩ビシートへの移行状態を目視にて以下の様に判定した。

◎: 染料及びトナーの移行が全く見られない

○: 染料のみが移行している。

△: トナーの一部が移行している。

×: トナーの大部分が移行している。

10) 5万枚コピー後の画像においてベタ黒部の黒色度を目視にて判定した。

11) 5万枚コピー後の画像においてバックグラウンドの白地に付着したトナーによる白地の汚れの程度を目視にて判定した。

◎: 汚れなし。

○: わずかに汚れがある。

△：かなり汚れがある。

×：汚れがひどい。

12) 5万枚コピー後のキャリアの表面状態を走査型電子顕微鏡によって投影し以下の様な判定を行った。

◎：トナーの固着なし。

○：トナーの固着がわずかにある。

△：トナーの固着がかなりある。

×：トナーの固着が非常に多い。

表-1 製造例A1-A9

ポリエステル樹脂 (A) No.	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
KB 300K 注1) (g)	2064.0	2064.0	2064.0	2064.0	2064.0	2064.0	2408.0	2064.0	2064.0
ネオペンチルグリコール (g)	395.2	374.4	353.6	332.8	312.0	0.0	0.0	353.6	0.0
ジエチレングリコール (g)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	360.4	254.4	0.0	360.4
トリメチロールプロパン (g)	26.8	53.6	80.4	107.2	134.0	80.4	80.4	80.4	80.4
イソフタル酸 (g)	1462.8	1477.2	1491.7	1506.2	1520.7	1491.7	1491.7	0.0	0.0
テレフタル酸 (g)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1491.7	1491.7
脱水量 (g)	312.5	315.7	318.8	321.8	325.1	318.6	318.7	318.8	318.7
反応前の OH/COOH 比 (g)	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16
酸価 (mgKOH/g) 注2)	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.9	0.8	0.7	0.8
水酸基価 (mgKOH/g) 注3)	49.3	49.4	49.6	49.9	50.0	49.7	47.5	49.6	49.6
樹脂収量 (g)	3636.2	3653.5	3670.9	3688.4	3705.6	3677.9	3915.8	3670.9	3677.8





表-2 つづき

バインダー樹脂 (D)	D-10	D-11	D-12	D-13	D-14	D-15	D-16	D-17	D-18
ポリエステル樹脂 (A) No.	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3
第2の樹脂No.	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-2
(A) の水酸基価 (mgKOH/g)	49.6	49.6	49.6	49.6	49.6	49.6	49.6	49.6	49.6
ポリエステル/第2の樹脂の混合比	15/85	20/80	30/70	50/50	60/40	70/30	75/25	80/20	40/60
混合樹脂 フィード量 kg/hr	5	5	5	5	5	5	5	5	5
イソシアネート	2,4-TDI	2,4-TDI	2,4-TDI	2,4-TDI	2,4-TDI	2,4-TDI	2,4-TDI	2,4-TDI	2,4-TDI
インシアネートフィード量 g/hr	47.1	62.8	94.2	156.9	188.3	219.7	235.4	251.1	125.6
NCO/OH当量比	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82
ゲル分率 (重量%) 注5)	7.5	13	18	42	58	67	74	78	22
フローテスター T <sub>0</sub> 値 (℃)	125	127	130	156	158	164	170	178	150
T <sub>g</sub> (℃)	68	69	68	72	74	75	76	78	65
保存性 注6)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
最低定着温度 注7)	175	162	158	151	148	155	160	185	149
オフセット発生温度 注8)	178	182	188	220	230<	230<	230<	230<	230
耐塩ビ可塑剤移行性 注9)	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
画像濃度 注10)	やや薄い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い
バックグラウンド汚れ 注11)	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
キャリア汚染性 注12)	×	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
本発明の請求の範囲の内外の区分	外	内	内	内	内	内	内	外	内

表-2 (つづき)

バインダー樹脂 (D)	D-19	D-20	D-21	D-22	D-23	D-24	D-25	D-26	D-27
ポリエステル樹脂 (A) No.	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-1	A-1	-	-
第2の樹脂 No.	SA-1	SA-2	SA-3	SB-1	SB-2	PE-1	SA-1	PE-1	PE-3
(A) の水酸基価 (mgKOH/g)	49.6	49.6	49.6	49.6	49.6	49.3	49.3	-	-
ポリエステル/第2の樹脂の混合比	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	80/20	80/20	0/100	0/100
混合樹脂 フィード量 kg/hr	5	5	5	5	5	5	5	-	-
イソシアネート	2,4-TDI	2,4-TDI	2,4-TDI	2,4-TDI	2,4-TDI	2,4-TDI	2,4-TDI	-	-
インシアネートフィード量 g/hr	125.6	125.6	125.6	125.6	125.6	37.4	37.4	-	-
NCO/OH当量比	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.12	0.12	-	-
ゲル分率 (重量%) 注5)	23	25	26	24	29	1.1	1.4	0	0
フローテスター T <sub>m</sub> 値 (°C)	157	152	163	145	150	132	134	101	130
T <sub>g</sub> (°C)	60	68	74	60	72	70	60	68	65
保存性 注6)	○	◎	◎	○	◎	◎	○	△	◎
最低定着温度 注7)	155	152	157	155	160	140	142	測定不能	測定不能
オフセット発生温度 注8)	230	210	230<	180	200	152	155	全範囲	全範囲
耐塩ビ可塑剤移行性 注9)	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	×
面像濃度 注10)	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	濃い	非常に薄い	
バックグラウンド汚れ 注11)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
キャリア汚染性 注12)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
本発明の請求の範囲の内外の区分	内	内	内	内	内	外	外	外	外

表 - 3

第 2 の樹脂No.	PE - 1	PE - 2
K B 300 K 注1) (g)	3440.0	3440.0
イソフタル酸 (g)	1931.0	
テレフタル酸ジメチル (g)	0.0	2252.9
脱水量 (g)	374.4	
脱メタノール量 (g)		855.8
反応前のOH/COOH(Me) 比 (g)	0.87	0.87
酸価 (mgKOH/g)	34	1.2
水酸基価 (mgKOH/g)	1.9	2.2

表-3 (つづき)

第2の樹脂No.	商 品 名	会 社 名	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	Gel %	Tg (°C)
SA-1	NEOCRYL B-1087	ICI RESINS /US	36000	63000	0	59
SA-2	NEOCRYL B-1085	ICI RESINS /US	15000	26000	0	63
SA-3	NEOCRYL B-1095	ICI RESINS /US	21000	41000	0	72
SB-1	Pliotone 2015	GOOD YEAR TIRE AND RUBBER COMPANY	24000	73000	0	57
SB-2	Pliotone 3015	GOOD YEAR TIRE AND RUBBER COMPANY	21000	152000	0	52

## [発明の効果]

本発明の方法によれば、低温で定着性に優れ、保存性、耐オフセット性、耐塩ビ可塑剤移行性に優れ、かつキャリア汚染及びトナー粒子の破壊による微小粒子の発生を防ぐ事ができ、長期間の印刷において安定した良好な画像が得られる電子写真用トナー組成物を提供することができる。

即ち、本発明の製造方法によって得られたバインダー樹脂を含有するトナー組成物は、定着下限温度が低く、かつ定着許容温度幅が広いという高速複写に適した熱溶解特性を有し、耐ブロッキング性、耐キャリア汚染性及び画像特性も良好であり、電子写真用トナー組成物として実用上優秀な性能を有している。

(56) 参考文献    特開 昭60-263950 (J P, A)  
                  特開 昭61-86760 (J P, A)  
                  特開 昭63-49768 (J P, A)  
                  特開 昭63-56659 (J P, A)  
                  国際公開87/4811 (WO, A 1)

(58) 調査した分野(Int. Cl. <sup>6</sup>, D B 名)  
                  G03G 9/087